



(10) **DE 10 2008 047 334 B4** 2012.02.02

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 047 334.0**

(22) Anmeldetag: **16.09.2008**

(43) Offenlegungstag: **25.03.2010**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **02.02.2012**

(51) Int Cl.: **C01G 55/00** (2006.01)
C23C 26/00 (2011.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Me46-Forschungsgesellschaft GbR

(vertretungsberechtigte Gesellschafter: **Dr. Karl Knaack, 56075 Koblenz, Dr. Gerhard Hunf, 56073 Koblenz, Wolfgang Klasik, 56814 Greimersburg), 56073, Koblenz, DE**

(72) Erfinder:

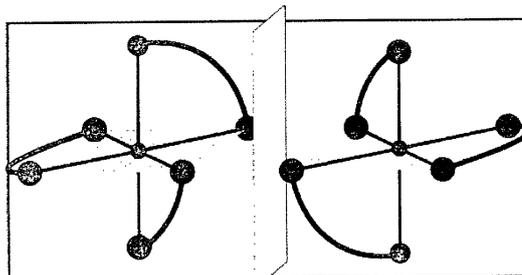
Knaack, Karl, Dr., 56075, Koblenz, DE; Hunf, Gerhard, Dr., 56073, Koblenz, DE; Klasik, Wolfgang, Dipl.-Ing., 56814, Greimersburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US 4 485 152 A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung hydridischer Raumtemperatur-Supraleiter auf der Oberfläche von Substraten**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter aus Palladium, einem Alkali- bzw. Erdalkalimetall und einem Wasserstoffisotop, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkali- bzw. Erdalkalimetall aus einer Alkali- bzw. Erdalkaliverbindung reduktiv auf einem Palladiumsubstrat abgeschieden wird und die entstandene Palladium/Alkalilegierung bzw. Palladium/Erdalkalilegierung anschließend mit Wasserstoff und/oder Deuterium bei 100–150 bar 10–30 Minuten hydriert/deuteriert wird.



Beschreibung

[0001] Fast alle chemischen Elemente zeigen unter extremen Bedingungen wie tiefe Temperatur (nahe dem absoluten Nullpunkt) und/oder hohem Druck (GPa-Bereich) supraleitende Eigenschaften.

[0002] Beachtlich ist die Tatsache, dass bestimmte Mischoxide (Cuprate), die nach gängiger Vorstellung Isolatoren sein sollten, diese Eigenschaft bereits 100 K oberhalb des absoluten Nullpunkts aufweisen.

[0003] Für den uneingeschränkten technischen Einsatz benötigt man jedoch Materialien, die möglichst bei Raumtemperatur und Normaldruck supraleitende Eigenschaften besitzen.

[0004] Supraleitung zeichnet sich dadurch aus, dass elektrischer Strom nahezu widerstandslos fließt. Hierbei wird die Ladung nicht durch einzelne Elektronen sondern durch Elektronenpaare, sog. Cooper-Paare transportiert.

[0005] Nach der klassischen Theorie entsteht der Widerstand durch Zusammenstöße und Streuung der fließenden Elektronen mit Gitterfehlstellen und Atomrümpfen.

[0006] Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur auf Grund der parallel hierzu steigenden Gitterschwingung zu.

[0007] Hiernach ließe sich der Widerstand eliminieren, wenn die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomrümpfen auf atomarer Ebene verhindern werden.

[0008] Das gelingt, wenn:

- Elektronen und Atomrumpf nicht voneinander getrennt vorliegen, sondern eine Einheit bilden
- alle Elektron/Atomrumpf-Paare im Gitter im gleichen Takt in gleicher Ebene schwingen.

[0009] Zum anderen müssen die Elektronen zwischen den Paaren leicht verschiebbar sein.

[0010] Eine leichte Verschiebbarkeit von Elektronen ist aus mesomeriefähigen Systemen, wie den konjugierte Polyenen bekannt.

Konjugiertes Polyene

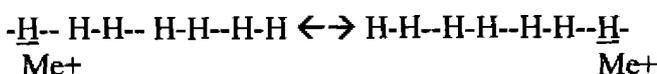
[0011] Konjugierte Polyene mit stark polaren Seitengruppen haben nach Little^{1,2)} das Potential zu einem Supraleiter mit Sprungtemperatur > 273 K.

[0012] Ein analoger Zustand lässt sich für spiegelbildisomere Koordinationsverbindungen Bild (1) nach Dotierung mit stark polaren Verbindungen ableiten.

[0013] Von allen Elementen besitzt Palladium die höchste Speicherkapazität für Wasserstoff.

[0014] Beim Beladen werden die Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche des Palladiums in Wasserstoffatome gespalten und auf die Gitterhohlräume im Palladium verteilt. Formal entsteht hierbei eine oktaedrische Koordinationsverbindung des Typs Bild (1). In dieser Koordinatsverbindung haben Wasserstoff und Palladium die gleiche Elektronegativität (nach Pauli = 2.1).

[0015] Dotiert man das Pd/H-Gitter mit Hydridionen durch Einlagerung von Alkali- oder Erdalkalihydriden entsteht mit der Koordinationsverbindung eine mesomeriefähige CT-Einheit, die von der Koordinationsgeometrie abstrahiert wie folgt dargestellt werden kann:



[0016] Ein leitfähiges Gerüst entsteht durch n-fache dreidimensionale Wiederholung dieser Einheiten in der Pd-Matrix.

[0017] Die Leitfähigkeit bricht dann zusammen, wenn die kinetische Energie der Gitterschwingung größer als die Bindungsenergie der durch Van der Waals-Kräfte ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen ist.

Beispiele zur Herstellung supraleitender Oberflächenschichten

[0018] Nach der diskutierten Modellvorstellung sind für die Synthese eines hydridischen Supraleiters folgende Arbeitsschritte notwendig:

- Herstellung einer Pd/Me'-Legierung (Me' = Alkalimetall) bzw. Pd/Me''-Legierung (Me''=Erdalkalimetall) auf der Oberfläche eines Substrats.
- Hydrierung der Pd/Me'- bzw. Pd/Me''-Legierung zu einem Pd/Me'/H- bzw. Pd/Me''/H-System.

Herstellung einer Pd/Me-Schicht auf der Oberfläche eines Substrates

[0019] Als Substrat wurden massive Pd-Substrate sowie Substrate mit lediglich einer Oberflächenschicht aus Palladium im μm -Bereich eingesetzt.

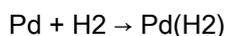
[0020] Zur Abscheidung der Alkali-/Erdalkalimetalle auf der Substratoberfläche wurden folgende Reduktionsmethoden durchgeführt:

- Reduktion eines Alkali-/Erdalkaliorganyls mit atomarem Wasserstoff
- Elektrochemische Reduktion eines Alkali-/Erdalkalihydrids.

Reduktion von Alkali-/Erdalkaliverbindungen mit Wasserstoff

[0021] Den Versuchen lag der Gedanke zu Grunde, Alkali-/Erdalkalimetalle aus organischen Alkali-/Erdkaliverbindungen mit Hilfe von atomarem Wasserstoff auf der Oberfläche von Palladiumsubstraten abzuscheiden. Hilfreich ist hier der Umstand, dass sich Wasserstoff in Palladium in groben Mengen löst.

[0022] Hierzu wurde in einem Autoklav (2) die Palladium-Substratoberfläche von Substraten (4) mit Wasserstoff, der über das Einlaßventil (3) eingespeist wurde, bei Drücken zwischen 10–150 bar gesättigt. Die Sättigung wurde durch Druckkonstanz am Manometer (5) abgelesen.



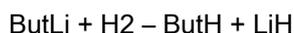
[0023] Nach der Sättigung wurde der Autoklav über das Steigrohr (8) entspannt. Das mit Wasserstoff gesättigte Substrat wurde anschließend über das Ventil (6) mit Butyllithium-Lösung (7) verschiedener Molarität (2, 5–10 m) bei Raumtemperatur überschichtet. Hiernach wurde über das Einlaßventil (3) erneut Wasserstoff aufgedrückt.

[0024] Hierbei wurde folgender Reaktionsablauf erwartet:



[0025] Eine Abscheidung des Lithiummetalls auf der Palladiumoberfläche konnte nur mit 10 m Buthyllithium-Lösung und H_2 -Drücken < 10 bar erreicht werden.

[0026] Bei höheren Drücken > 10 bar lief bevorzugt die folgende Konkurrenzreaktion ab:



[0027] Wegen der extremen Brandgefahr beim Umgang mit 10 m Buthyllithium war es jedoch wünschenswert dies auch mit 2,5 molarer Lösung zu erreichen.

[0028] Eine Abscheidung von Lithium aus niedermolaren Butyllithium-Lösungen konnte trotz Vorbehandlung (Aktivierung) der Palladiumschicht z. B. durch Erhitzen auf 800°C im Wasserstoffstrom nicht erzwungen werden.

[0029] Zur anschließenden Hydrierung der oberflächlich erzeugten Palladium/Lithium-Legierung wurde das überschüssige Butyllithium über das im Autoklav integrierte Steigrohr (8) abgesaugt.

[0030] Der beschriebene Ablauf erfordert vollständige Sauerstoff- und Feuchtfreiheit im gesamten Autoklavensystem. Hierfür mußte der Autoklav auf 200°C erwärmt werden und mit einem trockenem Wasserstoffstrom langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

[0031] Geringste Feuchtigkeitsspuren z. B. im Absperrventil (6) bzw. der Steigleitung (8) führen beim Kontakt mit der Butyllithiumlösung sofort zum nicht behebbaren Verkleben des Ventils.

[0032] Wegen der geschilderten technischen Schwierigkeit lag es nahe, alternative Wege zur Herstellung der Palladium/Alkali- bzw. Palladium/Erdalkali-Legierung zu beschreiben.

Elektrolytische Abscheidung von Alkali-/Erdalkalimetallen

[0033] Auf Grund der Stellung in der Spannungsreihe ist die elektrolytische Abscheidung von Alkali-/Erdalkalimetallen nur in aprotischen Lösungsmitteln möglich.

[0034] Probleme bereitet hierbei die schlechte Löslichkeit von elektrolysierbaren Verbindungen in solchen Lösungsmitteln.

[0035] Als Verbindung sollte ferner nur solche Verbindung eingesetzt werden, die nicht mit Schutzrechten aus ähnlichen Verwendungen belegt sind.

[0036] Als Elektrolyt wurden letztlich Alkali- bzw. Erdalkalihydride in Tetrahydrofuran (THF) eingesetzt.

[0037] Hierzu wurde vorgetrocknetes THF (9) in einem Elektrolysegefäß (10) vorgelegt. Über das Gaseinleitungsrohr (11) wurde 0,5 h Wasserstoff durch das THF gepert (O₂-Austrieb). Der durchgeperlte Wasserstoff wurde über das Gasableitungsrohr (12) abgeleitet.

[0038] Über eine Dosiervorrichtung (13) wurde Lithiumhydrid (LiH) im Überschuß zudosiert (grau-trübe Lösung). Durch den Überschuß wird sichergestellt, dass keine Feuchtigkeit im Elektrolyt verbleibt.

[0039] Die Elektroden-Palladiananode (14) und die Palladiumkathode = Substrate (15) wurden an einer 12 Volt Spannungsquelle (16) angeklemt. Während der gesamten Elektrolysedauer (0,5–2 h) wurde ein moderater Wasserstoffstrom durch den Elektrolyten gepert.

[0040] Der Stromfluß ist mit 5–20 µA äußerst gering.

[0041] Die Abscheidung des Lithiums auf der Substratoberfläche (grauer Belag) ist dennoch beliebig reproduzierbar.

[0042] Ein analoges Vorgehen wurde mit Calciumhydrid erfolgreich durchgeführt.

Hydrierung der Pd/Li- bzw. Pd/Ca-Legierung zum Pd/Li/H- bzw. Pd/Ca/H-System

[0043] Das Pd/Li bzw. Pd/Ca beschichtete Substrat wurde nach der Elektrolyse in einen Autoklaven überführt. Bei Drücken von 100–150 bar Wasserstoff wurde zwischen 10–30 Minuten eine Sättigung des Substrats erreicht (Druckkonstanz).

Widerstandsmessung an Pd/Li/H- bzw. Pd/Ca/H-Systemen

[0044] Der Widerstand der Substrate wurde indirekt nach der Vierpunktmethode als Spannungsabfall gemessen.

[0045] Unter gleichen Messbedingungen (T = 20°C, I = 43 mA) wurden folgende Werte gemessen:

am Pd-Substrat	0,8 mV
am Pd/Li-Substrat	1,2 mV
am Pd/Li/H-Substrat	0,000 mV

[0046] Nach einigen Sekunden an der Luft schlägt der Wert des Pd/Li/H-Systems von 0,000 mV auf 1,2 mV um.

Bezugszeichenliste

1	Spiegelbildisomerer Koordinationskomplex
2	Hochdruckautoklav
3	Einlaßventil
4	Palladiumsubstrat
5	Manometer
6	Einlaßventil für Flüssigkeiten
7	Butyllithiumlösung
8	Steigleitung
9	Elektrolyt
18	Elektrolysegefäß
11	Gaseinleitungsrohr
12	Gasableitungsrohr
13	Dosiervorrichtung
14	Pd-Anode
15	Pd-Kathode
16	Spannungsquelle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter aus Palladium, einem Alkali- bzw. Erdalkalimetall und einem Wasserstoffisotop, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Alkali- bzw. Erdalkalimetall aus einer Alkali- bzw. Erdalkaliverbindung reduktiv auf einem Palladiumsubstrat abgeschieden wird und die entstandene Palladium/Alkalilegierung bzw. Palladium/Erdalkalilegierung anschließend mit Wasserstoff und/oder Deuterium bei 100–150 bar 10–30 Minuten hydriert/deuteriert wird.

2. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Palladiumsubstrat massives Palladium als Draht oder Folie eingesetzt wird.

3. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Palladiumsubstrat Grundkörper aus beliebigem Material, deren Oberfläche mit Palladium > 10 µm beschichtet ist, eingesetzt werden

4. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls aus der Alkali-/Erdalkaliverbindungen durch atomaren Wasserstoff auf dem Palladiumsubstrat erfolgt.

5. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls aus der Alkali-/Erdalkaliverbindung durch Strom auf dem Palladiumsubstrat erfolgt.

6. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls auf dem Palladiumsubstrat, mittels im Substrat gespeicherten Wasserstoff aus einer Alkylolithium- oder Alkylcalciumverbindung, bevorzugt jedoch aus einer Butyllithium bzw. Butylcalciumverbindung erfolgt.

7. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung des Alkali- bzw. Erdalkalimetalls durch Strom aus Elektrolyten wie Lithumhydrid in Tetrahydrofuran oder Calciumhydrid in Tetrahydrofuran auf dem als Kathode geschalteten Palladiumsubstrat erfolgt.

8. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserstoffisotop, Wasserstoff oder Deuterium bei höheren Drücken, bevorzugt bis 150 bar eingesetzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung „hydridischer“ Raumtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass als Wasserstoffisotop Gemische von Wasserstoff/Deuterium in beliebigem Verhältnis bei höheren Drücken, bevorzugt bis 150 bar eingesetzt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

1

